

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-111081

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl.

H01B 12/10
H01B 13/00

(21)Application number : 09-266698

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 30.09.1997

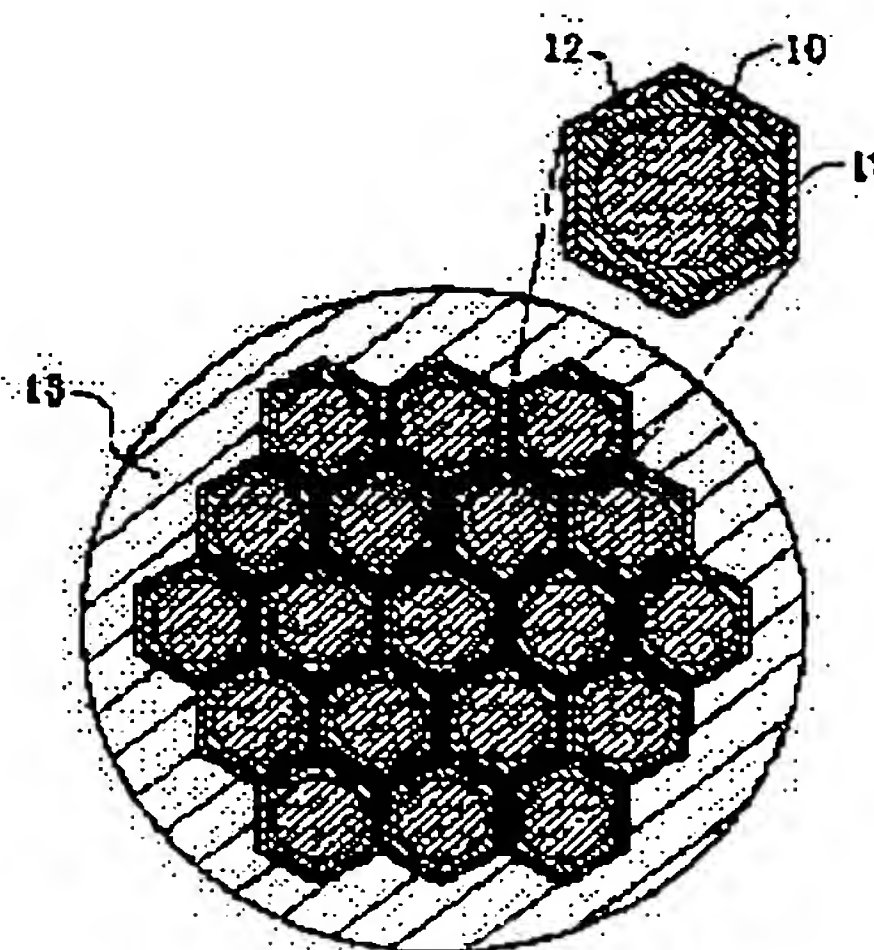
(72)Inventor : HASE TAKASHI
HAYASHI SEIJI
SHIBUYA KAZUYUKI

(54) OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high (n) value, high critical current density and high mechanical strength by surrounding a conductor around which an Ag sheath is arranged, further by a shock absorbing metallic sheath which has high specific resistance and is harder than the Ag sheath and softer than an Ag alloy sheath of an electric wire envelope.

SOLUTION: An oxide core 10 is surrounded by an Ag sheath 11 and a shock absorbing metallic sheath 12 of Ag-0.1 wt.% Ni, and this is collected by 19 pieces, and a periphery is covered with an Ag alloy sheath 13 of Ag-0.3 wt.% Mg-0.3 wt.% Ni. In the shock absorbing metallic sheath 12, high specific resistance is set to $1 \times 10^9 \Omega\text{m}$, and hardness is set to 65 Hv, and hardness of the Ag sheath 11 is set to 38 Hv, and hardness of the Ag alloy sheath 13 is set to 95 Hv. The shock absorbing metallic sheath 12 is arranged, and the hardness is reduced inward from the Ag alloy sheath 13, and wire drawing work is facilitated, and a high (n) value is obtained. Separation between the oxide cores is restrained by the shock absorbing metallic sheath 12 having high specific resistance, and a Jc overall is improved, and the Ag sheath 11 is also arranged, and diffusion of a shock absorbing metallic sheath 12 component to the oxide cores is restrained in heat treatment, and critical current density is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-111081

(43)公開日 平成11年(1999)4月23日

(51)Int.Cl.⁸

H 0 1 B 12/10
13/00

識別記号

Z A A
5 6 5

F I

H 0 1 B 12/10
13/00

Z A A
5 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-266698

(22)出願日 平成9年(1997)9月30日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72)発明者 長谷 隆司

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 林 征治

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 渋谷 和幸

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

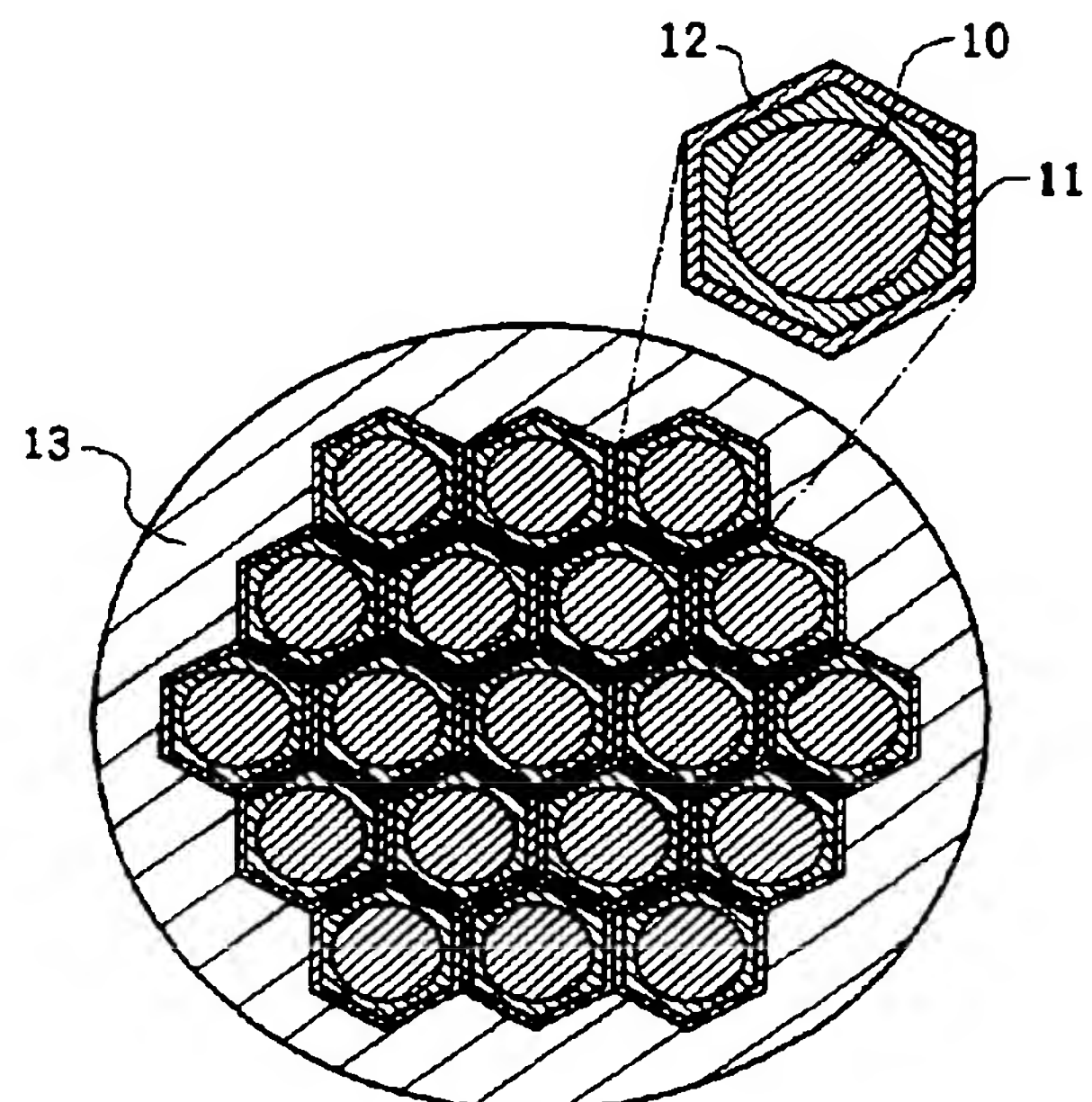
(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外2名)

(54)【発明の名称】 酸化物超電導線材

(57)【要約】

【課題】 超電導マグネットにおいては、酸化物超電導線材が高い臨界電流密度(J_c)、及び高い機械的強度を示すという条件に加えて、高いn値を示すという条件が求められる。そこで本発明はこれらの条件を満足する酸化物超電導線材を得ることを目的とする。

【解決手段】 酸化物超電導体の芯線(酸化物芯10)の周囲にA g シース11を配した単位芯線を金属シース12で包囲し、更にA g 合金シース13で包囲した断面構造を有する酸化物超電導線材である。金属シース12が高比抵抗であり、且つA g シース11より硬くA g 合金シース13より軟らかいものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物超電導体の芯線の周囲に A g シースを配した単位芯線を、更に A g 合金シースで包囲した断面構造を有する酸化物超電導線材において、

前記単位芯線が緩衝金属シースで包囲され、該緩衝金属シースが高比抵抗であり、且つ前記 A g シースより硬く前記 A g 合金シースより軟らかいものであることを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項 2】 複数の前記単位芯線の夫々を前記緩衝金属シースで包囲したものが束ねられ、前記 A g 合金シース中に配設されたものである請求項 1 に記載の酸化物超電導線材。

【請求項 3】 酸化物超電導体の芯線の周囲に A g シースを配した単位芯線を、更に A g 合金シースで包囲した断面構造を有する酸化物超電導線材において、前記単位芯線が複数本束ねられた周囲に、緩衝金属マトリックスが配された断面構造を有し、該緩衝金属マトリックスが高比抵抗であり、且つ前記 A g シースより硬く前記 A g 合金シースより軟らかいものであることを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項 4】 前記複数本の単位芯線の周囲に緩衝金属マトリックスが配されたものが複数本束ねられ、これを前記 A g 合金シースで包囲した断面構造を有する請求項 3 に記載の酸化物超電導線材。

【請求項 5】 酸化物超電導体の芯線の周囲に A g シースを配した単位芯線の複数本と、高比抵抗で、且つ前記 A g シースより硬く前記 A g 合金シースより軟らかいものである緩衝金属線材の複数本を有し、前記複数本の単位芯線と前記複数本の緩衝金属線材が、分散状態で束ねられて A g 合金シースで包囲された断面構造を有することを特徴とする酸化物超電導線材。

【請求項 6】 前記単位芯線の夫々の周囲が緩衝金属シースで包囲され、該緩衝金属シースが高比抵抗で、且つ前記 A g シースより硬く前記 A g 合金シースより軟らかいものである請求項 5 に記載の酸化物超電導線材。

【請求項 7】 前記緩衝金属マトリックスまたは前記緩衝金属線材を隔てて最も隣接する前記酸化物超電導体芯線同士の間隔を D、該酸化物超電導体芯線の断面最大径を d とするとき、 $1.3 < D/d \leq 5.0$ である請求項 4～6 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【請求項 8】 請求項 1, 2, 5～7 のいずれかに記載の酸化物超電導線材が複数本束ねられ、更に A g 合金シースで包囲されている酸化物超電導線材。

【請求項 9】 前記緩衝金属シース、前記緩衝金属マトリックスまたは前記緩衝金属線材は、 4.2 K における比抵抗が $5.0 \times 10^{-10} \Omega \text{ m}$ 以上である請求項 1～8 のいずれかに記載の酸化物超電導線材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物超電導体の芯線が被覆層に包まれた断面構造を示す酸化物超電導線材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より超電導物質として金属系材料が知られているが、近年この金属系超電導材料よりも超電導転移温度が高く、また上部臨界磁場（超電導性を保持できる最高磁場）の高い酸化物超電導体が見出されている。該酸化物超電導体のうち例えば Bi 系酸化物は、 100 T 以上の上部臨界磁場を有することが見込まれており、また 21 T 以上の高磁場中においても、 10^5 A/cm^2 の高い電流密度が得られることが報告されている。尚金属系超電導線材の Nb₃Sn 線材は高磁場用の代表的なものとして知られているが、該 Nb₃Sn 線材でさえ、上記の 21 T 以上の磁場中においては実用レベル（ 10^4 A/cm^2 ）の電流密度を流すことが困難である。

【0003】この様な酸化物超電導体の特長を活かして様々な応用が期待されているが、例えば酸化物超電導体を線材とし、強磁場マグネットのコイルとして用いることが考えられている。この得られた酸化物超電導マグネットは、金属系超電導物質をコイルとして用いた金属系超電導マグネットよりも高い磁場を発生する。

【0004】ところで高い磁場を利用した分析装置として核磁気共鳴（NMR）分析装置があるが、該 NMR 分析装置とは、複雑な高分子タンパク質の分子構造ですらこれを決定できる装置であり、磁場が高ければ高いほど情報量が増加して、より詳細な分子構造の決定が可能となり、また測定に要する時間も短縮される。

【0005】上記の様に酸化物超電導線材は臨界電流密度（Jc）が高く、従って大電流を流すことができ、よって強磁場を発生することができるから、この様な酸化物超電導線材を用いることにより一層高性能な NMR 用超電導マグネットの製作が期待される。

【0006】しかし強磁場のもとで大電流を流すと強大な電磁力が働き、このとき線材に働く引張応力は例えば数百 MPa と大きいために、酸化物超電導体自体が容易に変形し、この変形によって臨界電流密度が急激に低下する。

【0007】そこで十分な機械的強度を有し、上記応力に打ち勝って変形しない酸化物超電導線材が特開平 8-241635 号に提案されている（従来例①）。この従来例①の酸化物超電導線材は、酸化物超電導体の芯線

（以下、酸化物芯と称することがある）の周囲に A g（一般に純銀）シースを配して芯鞘構造とし、この芯鞘構造の単位芯線を複数本束ねた周囲に更に A g 合金シースを配したダブルシース構造の線材である。該酸化物超電導線材は、上記 A g 合金シース中の添加元素が酸化物超電導材料と反応して特性劣化を招くことがない様に上

記 Ag シースによってこれを防止しつつ、上記 Ag 合金シースによって高強度を確保するというものであり、この構造によって高機械的強度且つ高臨界電流密度が実現されている。

【0008】従来例①の酸化物超電導線材の製造方法は、酸化物超電導体原料粉末を封入した Ag パイプを、更に Ag 合金で包んで複合体とし、該複合体を伸線加工した後、熱処理を行うというものであり、該熱処理によって上記原料粉末が焼結されて酸化物超電導体になる。

【0009】尚、NMR 用超電導マグネットには、上記の様に発生磁場が高いということの他に、高い磁場安定性が要求される。そこで市販の NMR 用金属系超電導マグネットにおいては、上記磁場安定性を長時間保つために、永久電流モードで運転を行っている。この永久電流モードとは、所定電流まで外部電源から電流を供給し、その後電源を取り外した状態で電流を超電導コイルに流し続けるモードである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで酸化物超電導線材を用いた NMR 用超電導マグネットにおいては、前述の様に酸化物超電導線材が高い臨界電流密度 (J_c)、及び高い機械的強度を示すという特性に加えて、以下に述べる様に高い n 値を示すという特性が求められる。

【0011】 n 値とは、通電電流密度と発生電場を夫々対数プロットした場合における傾きに相当する値であり、線材中の電流分布についての長手方向の均一性を反映した量である。つまり線材の断面構造、特に酸化物芯（酸化物超電導材料）の形状が長手方向に均一である程、上記 n 値が高くなり、永久電流モードの動作に有利となる。

【0012】例えば、複数の酸化物芯を夫々 Ag シースで包み、更に Ag 合金シースで包んだ酸化物超電導線材（従来例①）において、酸化物芯の断面形状や断面積が長手方向で不均一なときは、ある断面においてある酸化物芯の臨界電流がその酸化物芯に流れる電流を上回っているとすると、別の断面におけるその臨界電流が通電電流を下回れば、当該酸化物芯から臨界電流に余裕のある別の酸化物芯に分流が生じることになる。その時、電流が常電導部分（Ag シース部分）に流れて抵抗が発生し、全体としてコイル中に流れる電流が減衰し、その結果、永久電流モードで動作させることが困難となる。従ってこの様な分流を防ぐためにも酸化物芯の形状が長手方向に均一である方が良くと考えられている。

【0013】ところで上記従来例①においては、線材を構成する材料の硬度が大きく異なっている。例えば加工された線材をビッカース硬度で示すと、酸化物芯：28 Hv、Ag シース：38 Hv、Ag 合金シース（Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni）：95 Hv である。この様に酸化物芯や Ag の低硬度部分と、それを被う Ag 合金の高硬度部分との硬度差が大きいと、伸線加

工の際に加わる応力のバランスが少し乱れるだけで、酸化物芯の形状に大きな乱れが生じる。その結果上記 n 値が低くなるという問題が生じる。

【0014】一般に内部に硬度分布を有する材料を加工する場合においては、加工材の最外周の硬度が高く、該最外周から硬度の最も低い部分に向けて徐々に硬度が低下するような構造が良く、この様な構造であれば加工の際の応力が線材に均一に伝わって比較的一様な加工製品が得られる。

10 【0015】しかしながら、上記従来例①においては上述の様に硬度の段差が大きく、加えて酸化物芯を Ag シースで包んだ単位芯線を複数本束ねたものにあつては、この束ねられた特に中心部（低い硬度）においては周囲の Ag 合金シース（高い硬度）までの距離が長いために、加工の際の応力が上記中心部まで均一に伝わり難く、従って加工製品が不均一なものとなり易い。

20 【0016】一方、上記分流を防止した酸化物超電導線材が、特開平 7-169342 号に提案されている（従来例②）。該酸化物超電導線材は、酸化物芯を安定化材層（Ag 等）の中に複数配置したものであつて、上記酸化物芯と上記安定化材層の間に高比抵抗の Ag-A1 合金または Ag-Mg 合金層を設けたものである。この従来例②は、上記 Ag-A1 合金（または Ag-Mg 合金）層によって酸化物芯間の横断抵抗を高め、分流を低減するというものである。

30 【0017】しかしながら、従来例②は酸化物芯と Ag 合金が接触しているため、上記の様に加工時の熱処理中に Ag 合金内の添加元素が酸化物芯に拡散し、酸化物超電導材料の良好な結晶化を阻害してしまい、その結果、臨界電流密度の低下を招くという問題がある。

40 【0018】加えて従来例②は、酸化物芯に向かって徐々に硬度が減少するという構造ではなく、硬度の低い Ag（安定化材層）が最外周に存在し、硬い Ag 合金が高度の低い酸化物芯を覆う構造となっているから、伸線加工の際に Ag（安定化材層）や酸化物芯が優先的に加工され、Ag 合金が加工されずに取り残されるという問題も生じる。

50 【0019】そこで本発明は以上の様な問題に鑑みてなされたものであり、高 n 値、高臨界電流密度、高機械的強度の全ての特性を満足する酸化物超電導線材を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明に係る酸化物超電導線材は、酸化物超電導体の芯線（酸化物芯）の周囲に Ag シースを配した単位芯線を、更に Ag 合金シースで包囲した断面構造を有する酸化物超電導線材において、前記単位芯線が緩衝金属シースで包囲され、該緩衝金属シースが高比抵抗であり、且つ前記 Ag シースより硬く前記 Ag 合金シースより軟らかいものであることを要旨とする（第 1 の発明）。

【0021】この様に緩衝金属シースを介することによって、線材の最外周のAg合金シースから酸化物芯に向かって徐々に硬度が低下する構造となり、従って伸線加工の際の応力が酸化物芯まで均一に伝わるようになり、均一な加工が容易にできる様になる。その結果n値が向上する。

【0022】また高比抵抗の緩衝金属シースが単位芯線の周囲を囲んでいるから、酸化物芯-酸化物芯間の電気抵抗が大きくなって、分流を抑制することができる。従ってJc overallが向上する。尚Jc overallとは臨界電流を線材の全断面積で除したものである。

【0023】一方酸化物芯の周囲をAgシース層が覆っているから、熱処理中に緩衝金属シースの成分が酸化物芯に拡散することがなく、従って臨界電流密度を低下させることがない。

【0024】また従来例①のAgシースの厚みの一部を上記緩衝金属シースにすれば、従来例①に比べてAg合金シースの断面積比が低減しないので、機械的強度が低下しないばかりでなく、Agシースよりも緩衝金属シーの方が高強度であるから、むしろ機械的強度が向上する。

【0025】更に本発明においては、複数の前記単位芯線の夫々を前記緩衝金属シースで包囲したものが束ねられ、前記Ag合金シース中に配設されたものであることが好ましい。

【0026】従来例①の様に低硬度の単位芯線（酸化物芯及びAgシース）を束ねた場合では、この束（低硬度部分）全体において中心までの距離が長くなり、上述の様に加工時の応力が中心まで伝わり難くなる。しかし本発明では上記の様に中間の硬度の緩衝金属シースで個々の単位芯線（酸化物芯及びAgシース）を覆っているから、低硬度部分としては細いものとなり、低硬度部分（単位芯線）の中心までの距離は短いものとなる。即ち、緩衝金属シースは中間の硬度ではあるが、この中間硬度部分を低硬度の単位芯線間に介在させることによって、伸線加工時の応力が酸化物芯の中心まで均一に伝わる様になる。従って均一な加工が行われ、よってn値が向上する。

【0027】また本発明に係る酸化物超電導線材は、酸化物超電導体の芯線の周囲にAgシースを配した単位芯線を、更にAg合金シースで包囲した断面構造を有する酸化物超電導線材において、前記単位芯線が複数本束ねられた周囲に、緩衝金属マトリックスが配された断面構造を有し、該緩衝金属マトリックスが高比抵抗であり、且つ前記Agシースより硬く前記Ag合金シースより軟らかいものであることを要旨とする（第2の発明）。

【0028】緩衝金属マトリックスが単位芯線の周囲に配されているから、前述と同様にAg合金シースから酸化物芯まで徐々に硬度が低下する構造となり、均一な加工ができ、よってn値が向上する。

【0029】更に前記複数本の単位芯線の周囲に緩衝金属マトリックスが配されたものが複数本束ねられ、これを前記Ag合金シースで包囲した断面構造を有することが好ましい。

【0030】或いは本発明に係る酸化物超電導線材は、酸化物超電導体の芯線の周囲にAgシースを配した単位芯線の複数本と、高比抵抗で且つ前記Agシースより硬く前記Ag合金シースより軟らかいものである緩衝金属線材の複数本を有し、前記複数本の単位芯線と前記複数本の緩衝金属線材が、分散状態で束ねられてAg合金シースで包囲された断面構造を有することを要旨とする（第3の発明）。

【0031】この様に複数の緩衝金属線材が複数の単位芯線に分散して束ねられているから、緩衝金属線材が疑似的に単位芯線を囲む様になり、上述と同様に伸線加工時の応力が酸化物芯まで均一に伝わり、均一加工できる様になる。その結果n値が向上する。また緩衝金属線材の存在によって前述と同様に、ある酸化物芯から他の酸化物芯に電流が横断しようとする際の電気抵抗を大きくすることができ、分流を抑制することが可能となる。

【0032】更に本発明においては、前記単位芯線の夫々の周囲が緩衝金属シースで包囲され、該緩衝金属シースが高比抵抗で且つ前記Agシースより硬く前記Ag合金シースより軟らかいものであることが好ましい。

【0033】この様に高比抵抗の上記緩衝金属線材と高比抵抗の上記緩衝金属シースを併用することによって、n値をより一層向上させることができ、またJc overallや機械的強度もより高くすることができる。

【0034】また本発明においては、前記緩衝金属マトリックスまたは前記緩衝金属線材を隔てて最も隣接する前記酸化物超電導体芯線同士の間隔をD、該酸化物超電導体芯線の断面最大径をdとすると、 $1.3 < D/d \leq 5.0$ であることが好ましい。より好ましくはD/dが1.5以上であり、またD/dが2.5以下である。

【0035】D/dの値が低過ぎると、Jc overallは向上するが、n値は低下する。逆にD/dの値が高過ぎると、n値は向上するが、Jc overallが低下する。従って上記範囲とした。更に本発明においては、前記酸化物超電導線材を複数本束ね、更にAg合金シースで包囲したものであっても良い。

【0036】尚上記緩衝金属シースや上記緩衝金属マトリックスまたは上記緩衝金属線材が高比抵抗であるとは、Agに比べて比抵抗が高いということであり、例えば4.2Kにおいて $5.0 \times 10^{-10} \Omega m$ 以上の比抵抗を有することが望ましい。

【0037】上記緩衝金属シースや緩衝金属マトリックスとしては、Ag-Ni合金、Ag-Mg-Ni合金、Pt、Pd等が適している。尚これらとAgについてのビッカース硬度及び比抵抗を下記表1に示す。

【0038】

【表1】

	ビッカース硬度	比抵抗
Ag-Ni合金	55~85 Hv	約 $1.0 \times 10^{-9} \Omega m$
Ag-Mg-Ni合金	58~95 Hv	約 $2.0 \times 10^{-9} \Omega m$
Pt	63 Hv	約 $5.5 \times 10^{-10} \Omega m$
Pd	60 Hv	約 $6.5 \times 10^{-10} \Omega m$
Ag	38 Hv	約 $1.5 \times 10^{-10} \Omega m$

【0039】

【発明の実施の形態及び実施例】以下、実施例を挙げて本発明に係る酸化物超電導線材を更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の主旨を逸脱しない範囲で適宜変更を加えて実施することもでき、それらは全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0040】＜実施例1（第1の発明）＞図1は本第1の発明の実施例1に係る酸化物超電導線材を示す模式断面図である。図1に示す様に実施例1の酸化物超電導線材は、酸化物芯10がAgシース11で囲まれて更に緩衝金属シース12 (Ag-0.1wt%Ni) で包囲されており、この単位芯線が19本集められ、その回りをAg合金シース (Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni) 13が被った3重シースの断面構造となっている。

【0041】上記緩衝金属シース12のAg-0.1wt%Niは、比抵抗が $1.0 \times 10^{-9} \Omega m$ と高く、また室温における硬度が65 Hvであって、Agシース11の硬度38 Hv（室温）とAg合金シース (Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni) 13の硬度95 Hv（室温）の間である。

【0042】次にこの実施例1の酸化物超電導線材の製造方法について説明する。酸化物超電導材料として $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ を用い、この酸化物超電導材料の仮焼粉末をAgパイプ内に充填し、これを更に上記緩衝金属シース用としてのAg合金 (Ag-0.1wt%Ni) のパイプで被い、この酸化物超電導粉末入りの2重パイプを断面六角形となる様にしつつ伸線加工した。

【0043】該伸線後、切断して19本束ね、これを筒状のAg-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni (Ag合金シース用) 内にセットし、ピレットを組み立てた。該ピレットを静水圧押出しに付して一体化と減面加工を行い、更に所定の寸法まで伸線加工を行い、外径1.3 mmの19芯丸線材を得た。

【0044】＜実施例2（第1の発明）＞実施例2は上記実施例1の緩衝金属シース用のAg-0.1wt%Niに換えて、Ptを用いたものであり、本実施例2に係る酸化物超電導線材も図1と同様の断面構造を呈している。即ち酸化物芯10をAgシース11と緩衝金属シース12 (Pt) で2重に被い、更にAg合金シース13で囲んだ3重シースの断面構造となっている。

【0045】上記緩衝金属シース12のPtは、比抵抗が $5.5 \times 10^{-10} \Omega m$ と高く、また硬度が63 Hv

（室温）であって、Agシース11とAg合金シース (Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni) 13の間の硬さである。

【0046】次にこの実施例2の製造方法について述べる。酸化物超電導材料 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$) の仮焼粉末をAgパイプ内に充填し、これにPtメッキを施し、断面六角形となる様にしつつ伸線加工した。尚この際実施例2におけるAgシース11と緩衝金属シース12 (Pt) の厚さの合計が、上記実施例1におけるAgシース11と緩衝金属シース12 (Ag-0.1wt%Ni) の厚さの合計と等しくなる様にした。更に上記と同様にして19芯丸線材を得た。

【0047】＜実施例3（第3の発明）＞図2は実施例3に係る酸化物超電導線材を示す模式断面図である。図2に示す様に本実施例3の線材は、酸化物芯10の周囲にAgシース11が配された単位芯線15と、緩衝金属線材 (Ag-0.3wt%Ni) 14が、夫々複数本分散状態で束ねられ、これが更にAg合金シース (Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni) 13で包囲されたものである。

【0048】緩衝金属線材14の比抵抗は $1.5 \times 10^{-9} \Omega m$ と高く、硬度は78 Hv（室温）であって、Agシース11の硬度38 Hv（室温）とAg合金シース13の硬度95 Hv（室温）の間である。また緩衝金属線材14を隔てて隣接する酸化物芯10同士の間隔をD、酸化物芯10の断面直径をdとすると、実施例3におけるD/dは1.2であった。

【0049】次に実施例3の酸化物超電導線材の製造方法について述べる。酸化物超電導材料として $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ を用い、この酸化物超電導材料の仮焼粉末をAgパイプ内に充填し、断面六角形となる様にしつつ伸線加工した後、42本に切断した（単位芯線15）。また緩衝金属線材用としてAg合金 (Ag-0.3wt%Ni) 棒を同じく断面六角形となる様にしつつ伸線加工した後、13本に切断した（緩衝金属線材14）。13本の緩衝金属線材14と42本の単位芯線15を分散状態にして束ね、筒状のAg-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni (Ag合金シース用) 内にセットし、ピレットを作製した。該ピレットを静水圧押出しに付して一体化と減面加工を行い、更に所定の寸法まで伸線加工を行い、外径1.3 mmの42芯の丸線材を得た。

【0050】＜実施例4（第3の発明）＞酸化物芯10の径dを上記実施例3よりも細くしてD/d=2.5と

し、これ以外は上記実施例3と同様にして、外径が1.3mmの42芯の丸線材を作製した。

【0051】<実施例5（第2の発明）>図3は実施例5に係る酸化物超電導線材を示す模式断面図である。実施例5の線材は、酸化物芯10の回りにAgシース11が配された単位芯線15が複数本束ねられて緩衝金属マトリックス(Ag-0.3wt%Ni)16で被われ、この19芯線材が7本束ねられて更にAg合金シース(Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni)13で包囲された断面構造を有する。

【0052】本実施例5の線材は、緩衝金属マトリックス16を隔てて隣接する酸化物芯10同士の間隔をD、酸化物芯10の断面直径をdとすると、 D/d は4.0であった。

【0053】次に実施例5の酸化物超電導線材の製造方法について述べる。酸化物超電導材料として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ を用い、この酸化物超電導材料の仮焼粉末をAgパイプ内に充填し、断面六角形となる様にしつつ伸線加工した後、19本に切断した（単位芯線15）。緩衝金属マトリックス用のAg合金（Ag-0.3wt%Ni）の筒の内部に、上記六角伸線材の19本を束ねて挿入し、ビレットを作製した（19芯線材）。該ビレットを静水圧押出しに付した後、7分割し、これを7穴を空けたAg合金（Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni）内に夫々セットし、ビレットを組み立てた。その後、更に静水圧押出しを行い、伸線加工を行って外径1.3mmの19×7芯の丸線材を得た。

【0054】<実施例6（第2の発明）>上記単位芯線15の太さを細くして $D/d=5.1$ となる様にし、これ以外は上記実施例5と同様にして酸化物超電導線材を作製した。

【0055】<実施例7>図4は本発明の実施例7に係る酸化物超電導線材を示す模式断面図である。図4に示す様に、本実施例7の線材は、酸化物芯10がAgシース11と緩衝金属シース(Ag-0.1wt%Ni)12により2重に被われ、更にこの2重単位芯線25の複数本と緩衝金属線材(Ag-0.3wt%Ni)14の複数本が分散状態で束ねられ、更にAg合金シース(Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni)13で包囲されたものである。本実施例7の D/d は上記実施例3と同じ1.2であった。

【0056】次に実施例7の酸化物超電導線材の製造方法について述べる。酸化物超電導材料として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ を用い、この酸化物超電導材料の仮焼粉末をAgパイプ内に充填し、これを更に上記緩衝金属シース用としてのAg合金（Ag-0.1wt%Ni）のパイプで被い、この酸化物超電導粉末入りの2重パイプを断面六角形となる様にしつつ伸線加工した後、48本に切断した（2重単位芯線25）。尚この際上記Ag

パイプとAg合金（Ag-0.1wt%Ni）パイプの厚さの合計を、上記実施例4のAgパイプの厚さと等しくした。

【0057】また緩衝金属線材用としてAg合金（Ag-0.3wt%Ni）の棒を同じく断面六角形となる様にしつつ伸線加工した後、7本に切断した（緩衝金属線材14）。

【0058】7本の上記緩衝金属線材14と48本の上記2重単位芯線25を分散状態で束ね、これを筒状のAg合金シース用（Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni）内にセットし、ビレットを作製した。該ビレットを静水圧押出しに付し、更に伸線加工を行って、外径1.3mmの48芯の丸線材を得た。

【0059】<比較例（従来例①に相当）>図5は比較例の酸化物超電導線材を示す模式断面図であり、この比較例の線材は、酸化物芯10をAgシース11で被い、更にAg合金シース13で包んだダブルシース断面構造を呈している。

【0060】次に比較例の酸化物超電導線材の製造方法について述べる。上記実施例1～7と同様に酸化物超電導材料として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ を用い、この仮焼粉末をAgパイプ内に充填し、断面六角形となる様にしつつ伸線加工を施した。尚上記Agパイプの厚さを、前記実施例1におけるAgパイプとAg合金パイプの厚さの合計と等しくした。次に切断して19本束ね、筒状のAg合金（Ag-0.3wt%Mg-0.3wt%Ni）内にセットし、ビレットを組み立てた。その後、静水圧押出しを行い、伸線加工を行って、外径1.3mmの19芯丸線材を得た。

【0061】〔試験〕上記実施例1～7及び比較例の酸化物超電導線材から、夫々長さ1000mmの試料を2本切り出し、1本を直径30mmのテストコイルに巻線し、860℃～910℃の温度で部分溶解を行った後、1～5℃/hの速度で冷却しながら $\text{Bi}-2212$ を結晶化させた。

【0062】この酸化物超電導線材について、4.2K、0Tにおける臨界電流を線材断面積で除して $J_{c \text{ overall}}$ を求めた。また、0.1～1μV/cmの電界基準を用いた時のn値を求めた。

【0063】また上記切り出した他の1本を同一条件で熱処理し、この線材を用いて室温で引張り試験を行った。尚酸化物超電導体が耐えられる変形量は0.2%程度であるから、この引張り試験においては0.2%変形するまでの応力（0.2%耐力）を求めた。この結果を下記表2に示す。

【0064】

【表2】

	緩衝金属シース	緩衝金属マトリックス	緩衝金属線材	D/d	評価結果		
					n値	Jc overall (4.2K, 0T)	0.2%耐力 (室温)
実施例1	Ag-0.1wt%Ni	無し	無し	—	31	$3.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	250MPa
実施例2	Pt	無し	無し	—	25	$3.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	220MPa
実施例3	無し	無し	Ag-0.3wt%Ni	1.2	13	$3.8 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	210MPa
実施例4	無し	無し	Ag-0.3wt%Ni	2.5	28	$3.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	210MPa
実施例5	無し	Ag-0.3wt%Ni	無し	4.0	31	$3.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	230MPa
実施例6	無し	Ag-0.3wt%Ni	無し	5.1	34	$2.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	260MPa
実施例7	Ag-0.1wt%Ni	無し	Ag-0.3wt%Ni	1.2	37	$4.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	300MPa
比較例	無し	無し	無し	—	13	$3.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	210MPa

【0065】上記表2から分かる様に、実施例1, 2は比較例よりもn値が大きく向上し、0.2%耐力も向上が見られた。

【0066】実施例3はn値と0.2%耐力については比較例と等しいという結果であったが、Jc overallについては向上した。これに対し実施例4は比較例に対して0.2%耐力については同じであるが、n値については大きく改善され、Jc overallもやや改善された。この結果から、D/dの値は低いとn値があまり向上しないがJc overallが高くなり、一方D/dの値が高いと、Jc overallの向上は少ないがn値が高くなる傾向にあることが分かる。また実施例5は比較例に比べて全ての値が向上した。実施例6は比較例に比べてJc overallについては低下したが、n値と0.2%耐力については向上した。これらの結果から、D/dの値が1.3～5.0であるものがより好ましいことが分かる。

【0067】実施例7は比較例に比べて全ての値が大幅に向上しており、緩衝金属シースと緩衝金属線材を併用したものが、より一層好ましいことが分かる。

【0068】この様に実施例1～7はいずれも高n値、高臨界電流密度、高機械的強度の各特性を示すものであった。

【0069】尚上記実施例1～7においては、Ag合金シース13としてAg-0.3wt%Mg-0.3wt%Niを用いたが、これに限るものではなく、Mg, Ni, Mn, Zr等を微量に添加したものであって、Agと金属間化合物を生成せず、固溶体を形成する合金であれば、どのような合金であっても良い。

【0070】また酸化物超電導体として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212)を用いたが、これに限らず、例えば $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223)等の様な他の酸化物超電導体を用いても勿論良い。

【0071】更に図1～4に示した断面構造に限るものではなく、例えば図6の模式断面図に示す様に、酸化物芯10の回りにAgシース11が配された単位芯線15を複数本束ね、これを緩衝金属マトリックス16で被い、更にAg合金シース13で包囲した断面構造を有するもの(第2の発明)であっても良い。

【0072】また例えば図1に示す酸化物超電導線材が複数本束ねられて、更にこれをAg合金シースで被ったものであっても良い。

【0073】

【発明の効果】本発明に係る酸化物超電導線材は、酸化物芯が均一に加工され得るから、酸化物芯間の分流を抑制することができ、高いn値が実現される。加えて、0.2%耐力で代表される機械的強度やJc overallに関しても、従来品以上に保つことができる。よって、本発明に係る酸化物超電導線材を用いれば、従来の金属系超電導マグネットよりもさらに高性能な酸化物超電導マグネットの製作が期待でき、従って高性能のNMR分析装置を製造することができる。またその他超電導応用に極めて有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1, 2に係る酸化物超電導線材を示す模式断面図。

【図2】本発明の実施例3, 4に係る酸化物超電導線材を示す模式断面図。

【図3】本発明の実施例5, 6に係る酸化物超電導線材を示す模式断面図。

【図4】本発明の実施例7に係る酸化物超電導線材を示す模式断面図。

【図5】比較例(従来例①)の酸化物超電導線材を示す模式断面図。

【図6】本発明に係る酸化物超電導線材の他の実施例を示す模式断面図。

13

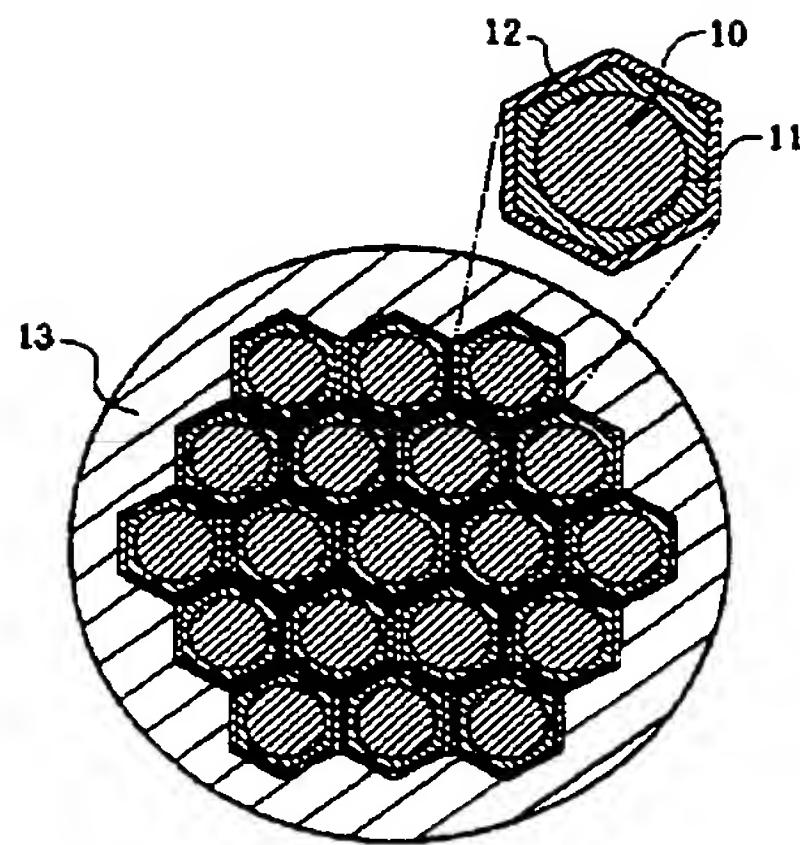
14

【符号の説明】

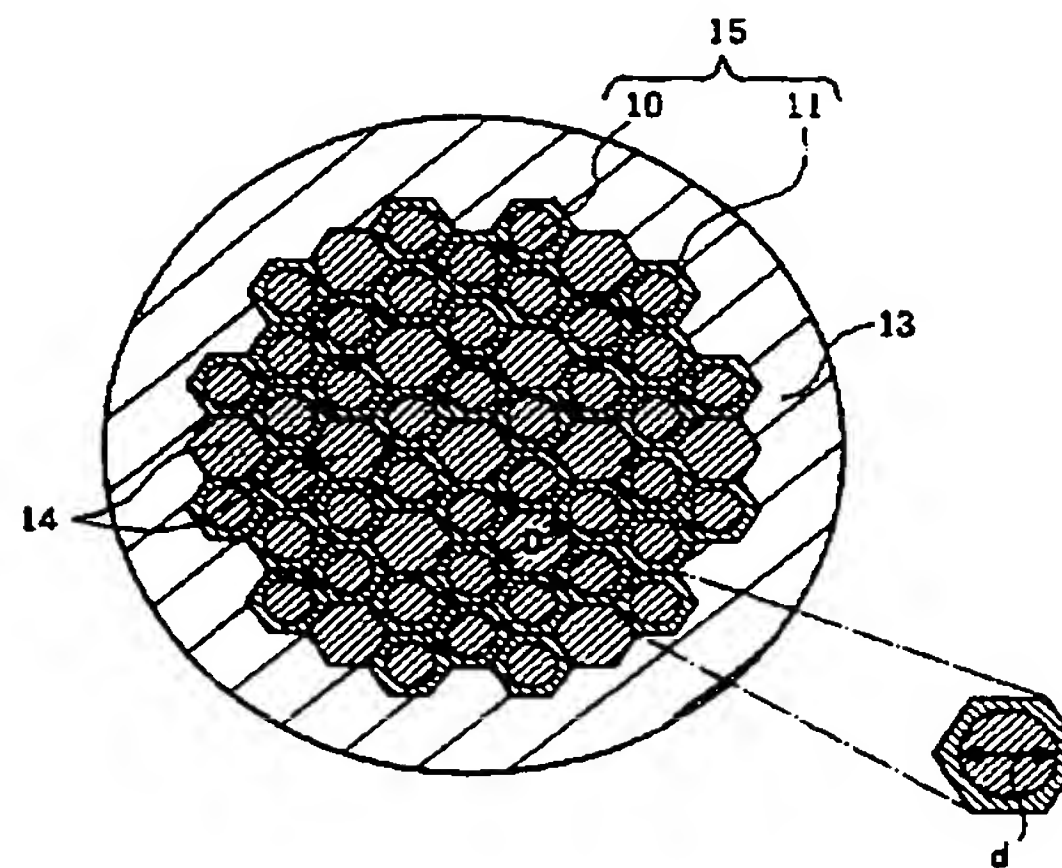
- 10 酸化物芯
11 Ag シース
12 緩衝金属シース
13 Ag 合金シース

- 14 緩衝金属線材
15 単位芯線
16 緩衝金属マトリックス
25 2重単位芯線

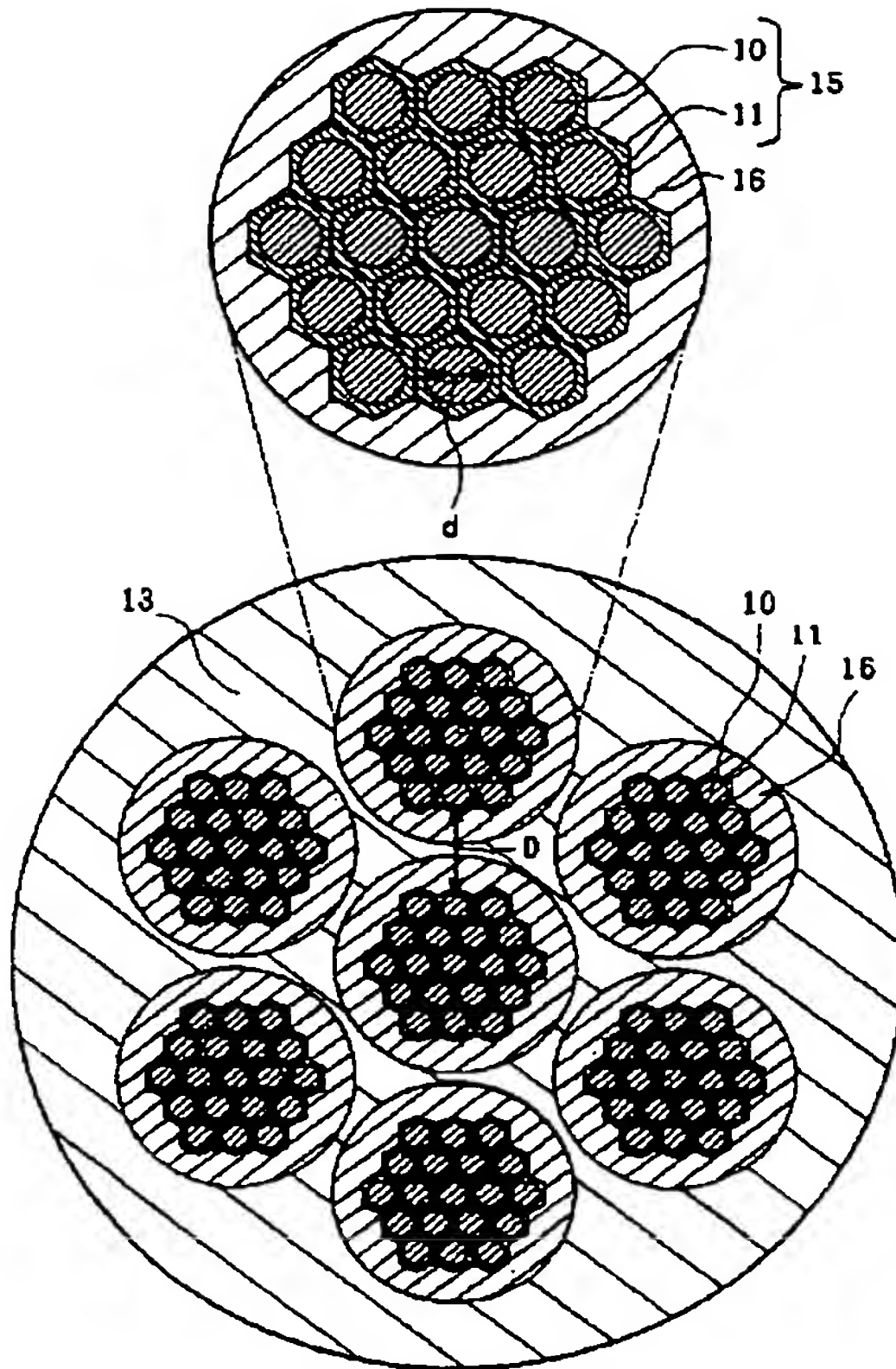
【図 1】



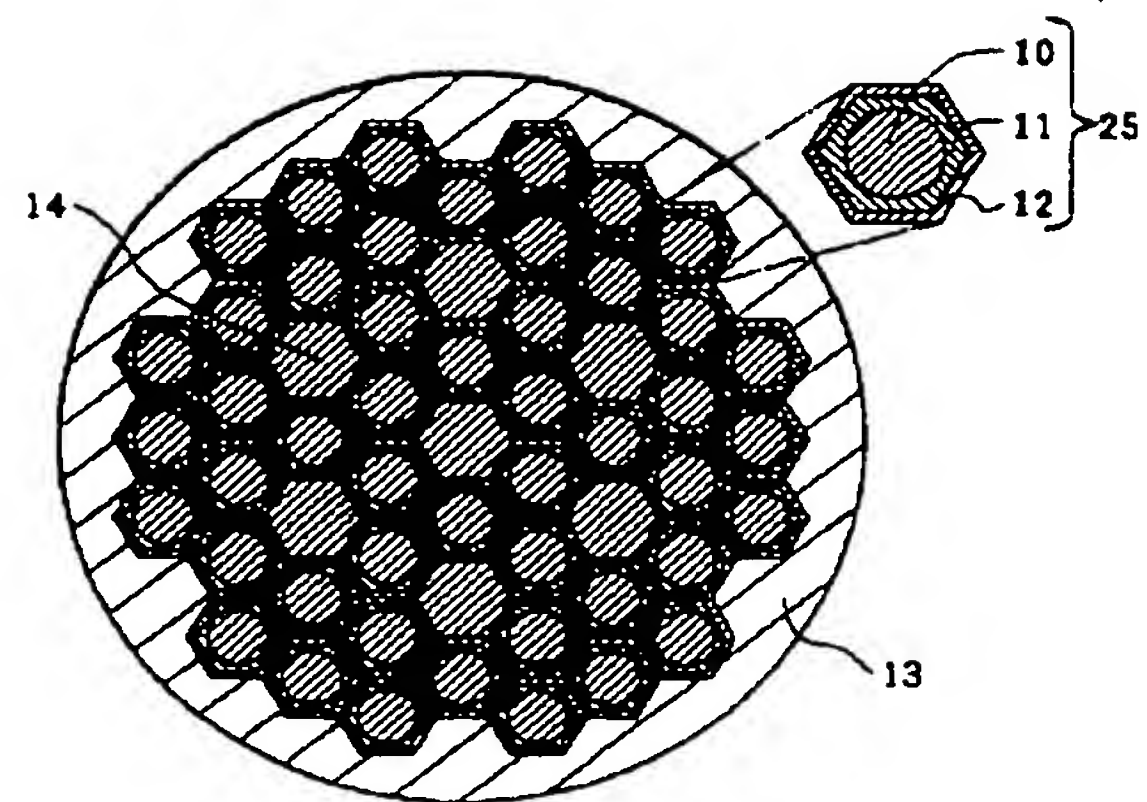
【図 2】



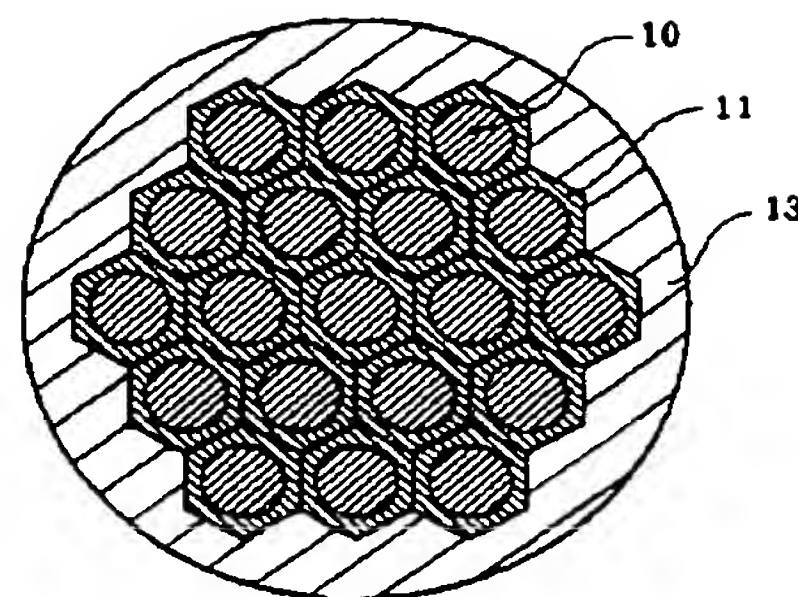
【図 3】



【図 4】



【図 5】



(9)

特開平11-111081

【図6】

